

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

\* English Abstract for  
H02-036365(B)

(11)Publication number : 59-062635

(43)Date of publication of application : 10.04.1984

(51)Int.Cl.

C08J 3/28

B29H 5/01

B29H 7/00

(21)Application number : 57-169152

(71)Applicant : DAIKIN IND LTD

(22)Date of filing : 27.09.1982

(72)Inventor : TATEMOTO MASANAGA  
TOMOTA MASAYASU  
KAWACHI MASA HARU  
TANAKA HIROYUKI

(54) CROSSLINKED FLUORINE-CONTAINING THERMOPLASTIC RUBBER MOLDED ARTICLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a crosslinked fluorine-containing thermoplastic rubber molded article having improved compression set, stress cracking resistance and high- temperature characteristics, by crosslinking a fluorine-containing thermoplastic rubber with irradiation.

CONSTITUTION: A fluorine-containing thermoplastic rubber composed of preferably one or more elastomeric polymer chain segments and one or more non- elastomeric polymer chain segment, wherein at least one of the segment is fluorine-containing polymer chain segment and the weight ratio of the elastomeric polymer chain segment to the non-elastomeric polymer chain segment is preferably 40W95:5W90, is formed to a disired form, and crosslinked by irradiation with a radiation (e.g. electron ray, gamma ray etc.) at a dose of 1W20 Mrad at - 20W+100°C preferably in vacuum, to obtain the objective crosslinked fluorine-containing thermoplastic rubber molded article.

EFFECT: There is no discoloration and the bleeding of rubber chemicals. The rubber has bactericidal activity.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 特許公報(B2)

平2-36365

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup> 識別記号 庁内整理番号  
 B 29 C 35/08 8415-4F  
 C 08 J 3/28 8115-4F  
 // B 29 K 105:24 4F  
 C 08 L 15:02 6770-4J

⑭ 公告 平成2年(1990)8月16日

発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 架橋含フツ素熱可塑性ゴム成形品

審判 昭60-12815 ⑯ 特願 昭57-169152

⑰ 公開 昭59-62635

⑱ 出願 昭57(1982)9月27日

⑲ 昭59(1984)4月10日

⑳ 発明者 建元 正祥 大阪府茨木市花園2丁目4-18  
 ㉑ 発明者 友田 正康 滋賀県大津市南郷2丁目24番7号  
 ㉒ 発明者 河内 正治 兵庫県西宮市上ヶ原十番町1番5号  
 ㉓ 発明者 田中 宏幸 大阪府摂津市一津屋2丁目21-21  
 ㉔ 出願人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

㉕ 代理人 弁理士 青山 葆 外2名

審判の合議体 審判長 熊田 和生 審判官 山川 サツキ 審判官 佐伯 裕子

㉖ 参考文献 特開 昭50-86546 (JP, A)

1

2

## ㉗ 特許請求の範囲

1 少なくとも1種のエラストマー性ポリマー鎖セグメントおよび少なくとも1種の非エラストマー性ポリマー鎖セグメントから成り、そのうちの少なくとも1つは含フツ素ポリマー鎖セグメントである含フツ素熱可塑性ゴムを放射線照射により架橋させた含フツ素熱可塑性ゴム成形品。

2 含フツ素熱可塑性ゴムが、エラストマー性ポリマー鎖セグメント40~95重量部および非エラストマー性ポリマー鎖セグメント5~60重量部から成る特許請求の範囲第1項記載の成形品。

## 発明の詳細な説明

本発明は、架橋含フツ素熱可塑性ゴム成形品に関し、更に詳しくは放射線照射により架橋されて圧縮永久ひずみや機械的性質が改良された含フツ素熱可塑性ゴム成形品に関する。

含フツ素熱可塑性ゴムは、耐熱性、耐摩耗性、耐薬品性、耐溶剤性、耐油性などに優れており、チューブ、シート、フィルム、その他の成形品(たとえばオーリング、シール材)に成形され、あるいは電線、外装材、締め付け具などに被覆されて種々の用途に用いられる。

しかし、含フツ素熱可塑性ゴムは、種類によっては、圧縮永久ひずみや耐応力破壊性に劣るものがある。

本発明者らは、この様な含フツ素熱可塑性ゴムの欠点を、他の優れた性質を損うことなく改良するために研究を行なった結果、放射線照射により架橋すれば、含フツ素熱可塑性ゴムの圧縮永久ひずみや耐応力破壊性が改良されるばかりでなく、機械的性質、特に高温特性が向上することを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の要旨は、少なくとも1種のエラストマー性ポリマー鎖セグメントおよび少なくとも1種の非エラストマー性ポリマー鎖セグメントから成り、そのうちの少なくとも1つは含フツ素ポリマー鎖セグメントである含フツ素熱可塑性ゴムを放射線照射により架橋された含フツ素熱可塑性ゴム成形品に存する。含フツ素熱可塑性ゴムとしては、エラストマー性ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性ポリマー鎖セグメントの重量比が40~95:5~90であるものが好ましい。

含フツ素熱可塑性ゴムとして特に好ましい具体例を示せば2種または3種のポリマー鎖セグメン

トから成る連鎖と、該連鎖の一端に存在するヨウ素原子ならびに該連鎖の他端に存在するアイオダイド化合物から少なくとも1個のヨウ素原子を除いた残基から成り、

前記ポリマー鎖セグメントの1種（連鎖が2種のポリマー鎖セグメントから成る場合）もしくは1種または2種（連鎖が3種のポリマー鎖セグメントから成る場合）は(1)ビニリデンフルオリド／ヘキサフルオロプロピレンまたはペンタフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン（モル比45～90：5～50：0～35）ポリマーおよび(2)パーフルオロ（ $C_1 \sim C_6$ アルキルビニルエーテル）（複数のエーテル結合を含むものも包摂する。以下同様。）／テトラフルオロエチレン／ビニリデンフルオリド（モル比15～75：0～85：0～85）ポリマーから選択された、分子量30000～1200000のエラストマー性ポリマー鎖セグメントであり、

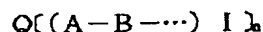
前記ポリマー鎖セグメントの残余は(3)ビニリデンフルオリド／テトラフルオロエチレン（モル比0～100：0～100）ポリマー(4)およびエチレン／テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン、3，3，3-トリフルオロプロピレン-1，2-トリフルオロメチル-3，3，3-トリフルオロプロピレン-1またはパーフルオロ（ $C_1 \sim C_6$ アルキルビニルエーテル）（モル比40～60：60～40：0～30）ポリマーから選択された、分子量3000～400000の非エラストマー性ポリマー鎖セグメントであり、

エラストマー性ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性ポリマー鎖セグメントの重量比が40～95：5～60である、

含フッ素熱可塑性ゴムが挙げられる。

本発明で使用する好ましい含フッ素熱可塑性ゴムは特開昭53-3495号公報に記載されている。

含フッ素熱可塑性ゴムの曲型的な構造はたとえば式：



〔式中、Qはアイオダイド化合物からヨウ素原子を除いた残基、A、B、…はそれぞれポリマー鎖セグメント（ただし、そのうちの少なくとも一つは含フッ素ポリマー鎖セグメントである。）、Iは前記アイオダイド化合物から遊離したヨウ素原子、nはQの結合手の数を表わす。〕

で示され、基本的に、少なくとも2種のポリマー鎖セグメントから成る連鎖と、その両末端に結合した、ヨウ素原子ならびにアイオダイド化合物から少なくとも1個のヨウ素原子を除いた残基を必須構成成分として成る。しかして、前記少なくとも2種のポリマー鎖セグメントは、それぞれ隣接するポリマー鎖セグメントとは互いに異種のもの（たとえばそれを構成するモノマー単位の構造や組成を異にするもの。）であり、それらのうちの少なくとも1種は含フッ素ポリマー鎖セグメントであり、少なくとも1種のハードセグメントおよび少なくとも1種のソフトセグメントからなる。好ましくは、各ポリマー鎖セグメントはそれぞれ分子量3000以上ではあるが、その少なくとも1種のポリマー鎖セグメントは分子量30000以上を有するものであつて、いわゆるテロマー領域を除くものである。また、前記アイオダイド化合物から少なくともヨウ素原子を除いた残基は、該アイオダイド化合物に重合性二重結合が存在する場合には、前記ポリマー鎖セグメントを構成するモノマーないしは該アイオダイド化合物に由来する何らかの置換分を有しうるものである。これら含フッ素熱可塑性ゴムは、通常0.001～10重量%のヨウ素原子を含む。ただし、熱可塑性ゴム合成後に、ヨウ素を反応により除去し、または他の残基に置換したものも含まれる。

本発明において用いる放射線は、電離性放射線であり、含フッ素熱可塑性ゴムの厚さを浸透するのに十分な高エネルギーを有するものである。たとえば、X線、ガンマ線、電子線、陽子線、重陽子線、アルファ線、ベータ線などが単独でまたは組み合わせて用いられる。就中、電子線およびガンマ線が好ましい。

照射量は、0.1～50Mrad、好ましくは1～20Mradである。照射量が下限より少なければ十分な架橋効果が得られず、一方上限より多いとゴムの劣化を招くおそれがある。

照射温度は限定的ではないが、-20～100℃、たとえば10～50℃で有効である。

照射雰囲気も任意であるが、真空中、空气中、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性な気体中、さらには、モノマーの存在下で行なつてもよい。就中、真空または窒素雰囲気が好ましい。

含フッ素熱可塑性ゴムは常法により成形、加工

され、次いで常套の方法で放射線照射される。

照射架橋後、さらに熱処理を行なうと、機械的性質が改善される。

本発明の様に放射線架橋を行なうと、含フッ素熱可塑性ゴムの透明性を損うことがなく、また着色も生じない。また、架橋剤などを加えないため、成形品からの薬品類の浸出がなく、たとえば食品工業の分野では非常に有利である。さらに、放射線によつて殺菌されるという効果がある。

次に実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明する。

#### 実施例 1～6

第1表に示す熱可塑性ゴムから作ったP-240リング試料ピース（Oリング用圧縮成型機により、230℃で溶融させ、10分間加圧した後、直ちに加圧下に水冷して硬化させて作成）を常温でガンマ線により、1，3または10Mradの照射量で照射した。次いで、架橋試料ピースを100℃で24時間、25%圧縮した。圧縮永久ひずみを第1表に示す。

また、未架橋の試料ピースについて同様の試験を行なつた。結果を第1表に示す。

第 1 表

	ゴム <sup>1)</sup>	照 射 量			
		1Mrad	3Mrad	10Mrad	未照射
1	A	—	25%	16%	破壊
2	B	30%	24%	14%	破壊
3	C	60%	50%	16%	90%
4	D	31%	—	—	破壊
5	E	32%	19%	9%	破壊
6	F	63%	47%	19%	89%

注1) A: ビニリデンフルオライド/ヘキサフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレン(モル比50:30:20)ポリマーセグメント85重量%およびエチレン/テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン(モル比43:49:8)ポリマーセグメント15重量%から成る含フッ素熱可塑性ゴム  
B: ゴムA100重量部にトリアリルイソ

シアヌレート4重量部を配合した組成物

C: ゴムAにおいて後者のセグメントをポリビニリデンフルオライドセグメントとした含フッ素熱可塑性ゴム

D: ビニリデンフルオライド/ヘキサフルオロプロピレン(モル比78:22)ポリマーセグメント85重量%およびエチレン/テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン(モル比43:49:8)ポリマーセグメント15重量%から成る含フッ素熱可塑性ゴム

E: ゴムD100重量部にトリアリルイソシアヌレート4重量部を配合した組成物

F: ゴムDにおいて後者のセグメントをポリビニリデンフルオライドセグメントとした含フッ素熱可塑性ゴム

#### 20 実施例7～8および比較例1～2

第1表に示す含フッ素熱可塑性ゴムの230℃で溶融させ、加圧10分後、直ちに加圧下に水冷して硬化させた厚さ2mmのシートを常温でガンマ線により窒素雰囲気中で照射した。このシートからJISK6301に準拠して24℃で4号ダンベルを打ち抜き、各種常態物性を測定した。結果を第2表に示す。

7

8

第 2 表

	実 施 例						比較例	
	7			8			1	2
ゴム	A	A	A	C	C	C	A	C
照射線量 (Mrad)	1	3	10	1	3	10	0	0
モジュラス (kgf/cm <sup>2</sup> )	19	16	23	14	11	12	19	14
引張強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	125	111	210	53	122	129	91	92
伸び (%)	680	570	400	930	690	450	640	1700